

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|---------------------------------------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 409/10, 413/10, 417/10, A01N 43/56 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26206 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00635 | | Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obringheim [DE], WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer [DE]. MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzl 40, D-67433 Neustadt (DE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 1996 (14.02.96) | | |
| (30) Prioritätsdaten: 195 06 572.7 24. Februar 1995 (24.02.95) DE | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, UZ, VN, eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (72) Erfinder; und | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): VON DEYN, Wolfgang [DE/DE]; Lüderitzstrasse 4, D-67434 Neustadt (DE). HILL, Regina, Luise [DE/DE]; Ziegelofenweg 40, D-67346 Speyer (DE). KARDORFF, Uwe [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). ENGEL, Stefan [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 13, D-65510 Idstein (DE). OTTEN, Martina [DE/DE]; Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE). VOSSEN, Marcus [DE/DE]; Wilhelm-Wundt-Strasse 7, D-68199 Mannheim (DE). PLATH, Peter [DE/DE]; Hans-Balcke-Strasse 13, D-67227 Frankenthal (DE). RANG, Harald [DE/DE]; Ziegeleistrasse 7, D-67122 Altrip (DE). HARREUS, Albrecht [DE/DE]; Beuthener Strasse 10, D-67063 Ludwigshafen (DE). KÖNIG, Hartmann [DE/DE]; Blumenstrasse 16, D-69115 Heidelberg (DE). WALTER, | | |
| (54) Title: PYRAZOL-4-YL-BENZOYL DERIVATIVES AND THEIR USE AS HERBICIDES | | |
| (54) Bezeichnung: PYRAZOL-4-YL-BENZOYLDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE | | |
| (57) Abstract | | |
| Pyrazol-4-yl-benzoyl derivatives have the formula (I), in which the substituents have the following meanings: L, M are hydrogen, C ₁ -C ₆ alkyl, C ₂ -C ₆ alkenyl, C ₂ -C ₆ alkinyl, C ₁ -C ₄ alkoxy, these groups being optionally substituted by 1 to 5 halogen atoms or C ₁ -C ₄ alkoxy, halogen, cyano, nitro, a group -(Y) _n -S(O) _m R ⁷ or a group -(Y) _n -CO-R ⁸ ; Z is a 5 or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclic rest, that contains 1 to 3 heteroatoms selected from the group that includes oxygen, sulphur or nitrogen, optionally substituted by halogen, cyano, nitro, a group -CO-R ⁹ , C ₁ -C ₄ alkyl, C ₁ -C ₄ cycloalkyl, C ₁ -C ₄ alkoxy, C ₁ -C ₄ halogen alkoxy, C ₁ -C ₄ alkylthio, C ₁ -C ₄ halogen alkylthio, di-C ₁ -C ₄ -alkylamino, a phenyl optionally substituted by halogen, cyano, nitro C ₁ -C ₄ alkyl or C ₁ -C ₄ halogen alkyl or a twice bound oxygen that optionally in the tautomer form may also be a hydroxy group, or that forms a bicyclic system together with a condensed phenyl ring optionally substituted by halogen, cyano, nitro, C ₁ -C ₄ alkyl or C ₁ -C ₄ halogen alkyl, with a condensed carbon cycle or with a second condensed heterocycle optionally substituted by halogen, cyano, nitro, C ₁ -C ₄ alkyl, di-C ₁ -C ₄ -alkylamino, C ₁ -C ₄ alkoxy, C ₁ -C ₄ halogen alkoxy or C ₁ -C ₄ halogen alkyl; Y is O, NR ⁹ ; n equals 0 or 1; m equals 0, 1 or 2; R ⁷ is C ₁ -C ₄ alkyl, C ₁ -C ₄ halogen alkyl or NR ⁹ R ¹⁰ ; R ⁸ is C ₁ -C ₄ alkyl, C ₁ -C ₄ halogen alkyl, C ₁ -C ₄ alkoxy or NR ⁹ R ¹⁰ ; R ⁹ is hydrogen or C ₁ -C ₄ alkyl; R ¹⁰ is C ₁ -C ₄ alkyl; Q is a pyrazol ring linked at position 4 having the formula (II) in which R ¹ is C ₁ -C ₄ alkyl; R ² is hydrogen or C ₁ -C ₄ alkyl; and R ³ is hydrogen, C ₁ -C ₄ alkyl sulphonyl, phenyl sulphonyl or alkyl phenyl sulphonyl. Also disclosed are the salts of compounds (I) usually utilized in agriculture. | <p style="text-align: right;">(I)</p> | |

(57) Zusammenfassung

Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel (I), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_nS(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_nCO-R⁸; Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclicischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁹, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder einen doppelgebundenen Sauerstoff, der gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclicus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclicus ein bicyclisches System bildet; Y O, NR⁹, n null oder eins; m null, eins oder zwei; R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰; R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰; R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl; Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazoliring der Formel (II), in welcher R¹ C₁-C₄-Alkyl; R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; und R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkylphenylsulfonyl bedeuten, sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Antronien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgia | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LJ | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estonia | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Uzbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauritanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

PYRAZOL-4-YL-BENZOYLDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolyl-benzoylderivate mit herbizider Wirkung, Verfahren zur Herstellung der Pyrazolyl-benzoylderivate, Mittel welche diese enthalten sowie die Verwendung dieser Derivate oder sie enthaltender Mittel zur Unkrautbe-
10 kämpfung.

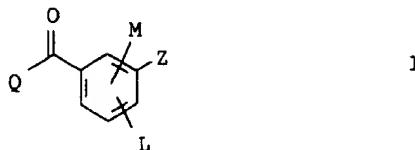
Aus der Literatur sind herbizidwirksame Pyrazolyl-benzoylderivate bekannt, beispielsweise aus EP 352543.

15 Die herbiziden Eigenschaften der bekannten Verbindungen sowie die Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen.

Die Aufgabe bestand darin neue Pyrazolyl-benzoylderivate mit ver-
20 besserten Eigenschaften zu finden.

Es wurden nun neue Pyrazolyl-benzoylderivate der Formel I gefunden

25



30 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L,M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl,
C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können,
Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine

35 Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸

z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff,
der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe

40 -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl,

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,

C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogen-alkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vor-

45 liegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro,

2

C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,

Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder

5 C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet.

Y O, NR⁹

n null oder eins

m null, eins oder zwei

10 R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰

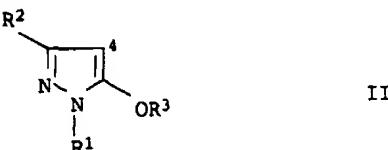
R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰

R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl

Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazolring der Formel II

15



20 in welcher

R¹ C₁-C₄-Alkyl

R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl und

R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkyl-phenylsulfonyl bedeuten,

25

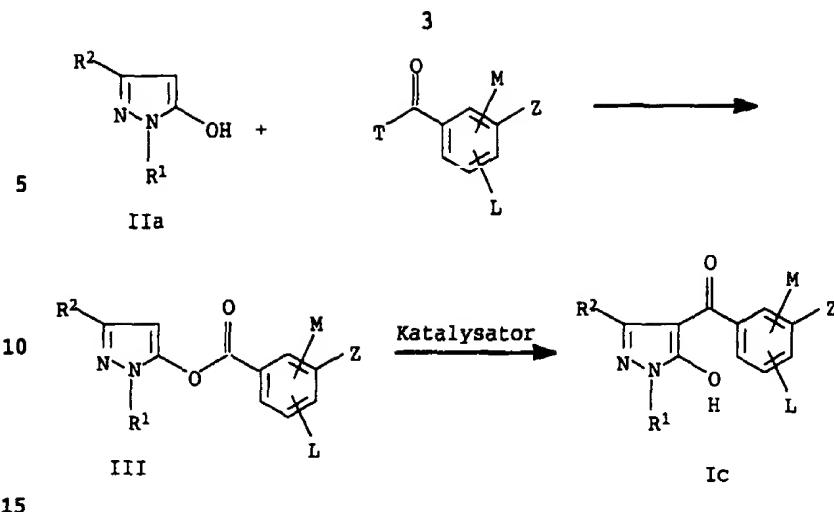
sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.

Verbindungen der Formel I erhält man dadurch, daß man 5-Hydroxy-pyrazole der Formel IIa mit einem Benzoylderivat der Formel III
30 CT = Cl) acyliert und den gebildeten Pyrazolester zu den Verbindungen der Formel Ic umlagert.

35

40

45



In den oben genannten Formeln haben T = Halogen und L, M und Z die eingangs angegebene Bedeutung.

20 Der erste Schritt der Reaktionsabfolge, die Acylierung, erfolgt in allgemein bekannter Weise, z. B. durch Zugabe eines Benzoylderivates der Formel III (T = Cl) zur Lösung oder Suspension eines 5-Hydroxypyrazols IIa in Gegenwart einer Hilfsbase. Die Reaktanden und die Hilfsbase werden dabei zweckmäßigerverweise in etwa
25 äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein geringer Überschuß der Hilfsbase, z.B. 1,2 bis 1,5 Moläquivalente, bezogen auf II, kann u.U. von Vorteil sein.

Als Hilfsbase eignen sich z.B. tertiäre Alkylamine, Pyridin oder
30 Alkalicarbonate, während als Lösungsmittel Methylenchlorid, Diethylether, Toluol oder Essigsäureethylester verwendet werden können. Während der Zugabe des Säurechlorids wird die Reaktionsmischung vorteilhaft auf 0 -10°C gekühlt, danach wird bei höherer Temperatur, z.B. bei einer Temperatur von 25 - 50°C gerührt, bis
35 die Umsetzung beendet ist.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase und Entfernung des Lösungsmittels kann der rohe 5-Hydroxypyrazolester ohne weitere Reinigung zur Umlagerung eingesetzt werden. Herstellungsbeispiele für Benzoësäureester von 5-Hydroxy-pyrazolen findet man z. B. in EP-A-282 944 oder US 4,643,757.

45 Die Umlagerung der 5-Hydroxypyrazolester zu den Verbindungen der Formel I.c erfolgt zweckmäßigerverweise bei Temperaturen von 20°C bis 40°C in einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Hilfsbase sowie

mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator. Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Essigsäureethylester oder Toluol verwendet werden. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Acetonitril. Als Hilfsbase eignen sich 5 tertiäre Alkylamine, Pyridin oder Alkalicarbonate, die in äquimolarer Menge oder bis zu vierfachem Überschub eingesetzt werden. Bevorzugte Hilfsbase ist Triethylamin in doppelter Menge. Als Katalysator eignen sich Cyanidverbindungen, wie Kaliumcyanid oder Aceton-cyanhydrin, z.B. in einer Menge von 1 bis 50, insbesondere 5-20 Molprozent, bezogen auf den 5-Hydroxy-pyrazoloster. Bevorzugt setzt man Acetoncyanhydrin z.B. in Mengen von 10 Molprozent zu.

Beispiele zur Umlagerung von Benzoesäureestern von 5-Hydroxypyrazolen findet man z. B. in EP-A 282 944 oder US 4,643,757, jedoch wird dort lediglich Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat in Dioxan als Katalysator verwendet. Die Verwendung von Kaliumcyanid oder Acetoncyanhydrin ist zwar im Zusammenhang mit der analogen Umlagerung von Enolestern von Cyclohexan-1,3-dionen bekannt (US 4,695,673), jedoch sind aus der Literatur keine Beispiele bekannt, daß sich Cyanidverbindungen besonders gut zur Fries-Umlagerung von O-Acylderivaten des 5-Hydroxypyrazols eignen.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch mit verdünnten Mineralsäuren wie 5 % Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert und extrahiert z.B. mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester. Zur Reinigung wird der Extrakt mit kalter 5 - 10 % Alkalicarbonatlösung extrahiert, wobei das Endprodukt in die wäßrige Phase übergeht. Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung wird das Produkt der Formel Ic ausgefällt, oder erneut mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 5-Hydroxypyrazole der Formel II sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 382 (1973)). 1,3-Dimethyl-5-hydroxypyrazol ist eine käufliche Verbindung.

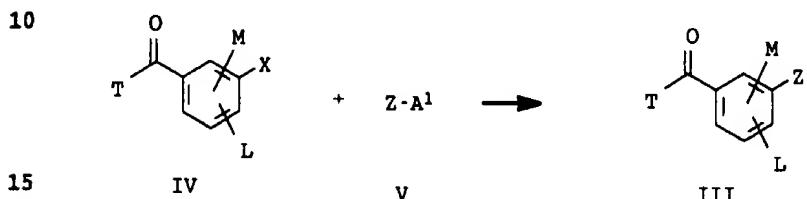
Benzoatesäurederivate der Formel III lassen sich folgendermaßen herstellen:

Benzoylhalogenide wie beispielsweise Benzoylchloride der Formel III ($T = Cl$) werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Benzoatesäuren der Formel III ($T = OH$) mit Thionylchlorid hergestellt.

Die Benzoësäuren der Formel III ($T = OH$) können in bekannter Weise durch saure oder basische Hydrolyse aus den entsprechenden Estern der Formel III ($T = C_1-C_4\text{-Alkoxy}$) hergestellt werden.

5 Die Zwischenprodukte der Formel III lassen sich z.B. gemäß Schema 2 und 3 auf den im folgenden beschriebenen Wegen darstellen.

Schema 2



T C₁-C₄-Alkoxy,

X Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F

A¹ Sn(C₁-C₄-Alkyl)₃, B(OH)₂, ZnHal, wobei Hal für Cl oder Br

20 steht

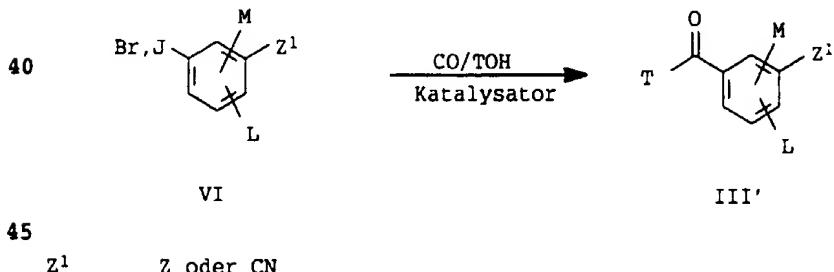
L, M, Z wie oben definiert

Danach lassen sich die Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonate IV in an sich bekannter Weise mit Heteroarylstannaten (Stille-Kupplungen), Heteroaryl-Borverbindungen (Suzuki-Kupplungen) oder Heteroaryl-Zinkverbindungen (Negishi-Reaktion) V (vgl. z.B. Synthesis 1987, 51-53, Synthesis 1992, 413) in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base zu den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel III umsetzen.

Die Benzoësäurederivate der Formel III können auch erhalten werden, indem man entsprechende brom- oder iodsubstituierte Verbindungen der Formel VI

35

Schema 3



T OH, C₁-C₄-Alkoxy

in der L und M die obengenannte Bedeutung haben, in Gegenwart eines Palladium-, Nickel-, Cobalt- oder Rhodium-Übergangsmetall-5 katalysators und einer Base mit Kohlenmonoxid und Wasser unter erhöhtem Druck umsetzt.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Benzoylderivate der Formel IIIa

10



15

in der T, L, M und Z die folgende Bedeutung haben:

T Chlor, OH oder C₁-C₄-Alkoxy

20 L C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

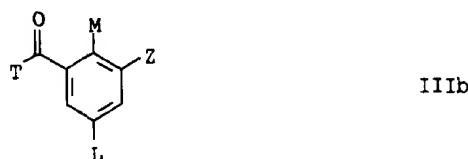
M C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy,

25 C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

Z wie oben angegeben.

30 Bevorzugt sind auch Benzoylderivate der Formel IIIb

35



in der T,L,M und Z die folgende Bedeutung haben:

T Chlor, OH oder C₁-C₄-Alkoxy

40 L,M C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

Z wie oben angegeben.

45

Die Katalysatoren Nickel, Cobalt, Rhodium und insbesondere Palladium können metallisch oder in Form üblicher Salze wie in Form von Halogenverbindungen, z.B. PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Acetaten, z.B. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Cyaniden usw. in den bekannten Wertigkeitsstufen vorliegen. Ferner können Metallkomplexe mit tertiären Phosphinen, Metallalkylcarbonyle, Metallcarbonyle, z.B. $\text{CO}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Metallcarbonyl-Komplexe mit tertiären Phosphinen, z.B. $(\text{PPPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, oder mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze vorliegen. Die letztgenannte Ausführungsform ist insbesondere im Fall von Palladium als Katalysator bevorzugt.

Dabei ist die Art der Phosphinliganden breit variabel. Beispielsweise lassen sie sich durch folgende Formeln wiedergeben:



wobei n die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Reste R^{11} bis R^{15} für niedermolekulares Alkyl, z.B. $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, Aryl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylaryl, z.B. Benzyl, Phenethyl oder Aryloxy stehen. Aryl ist z.B. Naphthyl, Anthryl und vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei man hinsichtlich der Substituenten nur auf deren Inertheit gegenüber der Carboxylierungsreaktion zu achten hat, ansonsten können sie breit variiert werden und umfassen alle inerten C-organischen Reste wie $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylreste, z.B. Methyl, Carboxylreste wie COOH , COOM (M ist z.B. ein Alkali-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder C-organische Reste über Sauerstoff gebunden wie $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxyreste.

Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise, z.B. wie in den eingangs genannten Dokumenten beschrieben, erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell erwerblichen Metallsalzen wie PdCl_2 oder $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ aus und fügt das Phosphin z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan hinzu.

35 Die Menge an Phosphin, bezogen auf das Übergangsmetall, beträgt üblicherweise 0 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Moläquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Moläquivalente.

40 Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis 10 Mol.-%, insbesondere 1 bis 5 Mol.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff VI verwenden.

45 Zur Herstellung der Benzoësäuren III ($T = \text{OH}$) führt man die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und mindestens äquimolaren Mengen an Wasser, bezogen auf die Ausgangsstoffe VI durch. Der Reakti-

onspartner Wasser kann gleichzeitig auch als Lösungsmittel dienen, d.h. die maximale Menge ist nicht kritisch.

Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der verwendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners ein anderes inertes Lösungsmittel oder die für die Carboxylierung verwendete Base als Lösungsmittel zu verwenden.

Als inerte Lösungsmittel kommen für Carboxylierungsreaktionen 10 übliche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylool, Hexan, Pentan, Cyclohexan, Ether z.B. Methyl-tert.butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra-C₁-C₄-alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril 15 oder Acetonitril in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens verwendet man einen der Reaktionspartner, insbesondere die Base, im Überschuß, so daß kein zusätzliches Lösungsmittel erforderlich ist.

20 Für das Verfahren geeignete Basen sind alle inerten Basen, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Jodwasserstoff bzw. Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispielsweise sind hier teriäre Amine wie tert.-Alkylamine, z.B. Trialkylamine wie Triethylamin, 25 cyclische Amine wie N-Methylpiperidin oder N,N'-Dimethyl-piperazin, Pyridin, Alkali- oder -hydrogencarbonate, oder tetra-alkylsubstituierte Harnstoffderivate wie Tetra-C₁-C₄-alkyl-harnstoff, z.B. Tetramethylharnstoff, zu nennen.

30 Die Menge an Base ist nicht kritisch, üblicherweise werden 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Mol verwendet. Bei gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die Menge in der Regel so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um 35 Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxiddruck so eingestellt, daß immer ein Überschuß an CO, bezogen auf VI vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxiddruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

Die Carbonylierung wird in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 250°C, insbesondere bei 30 bis 150°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmäßigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes

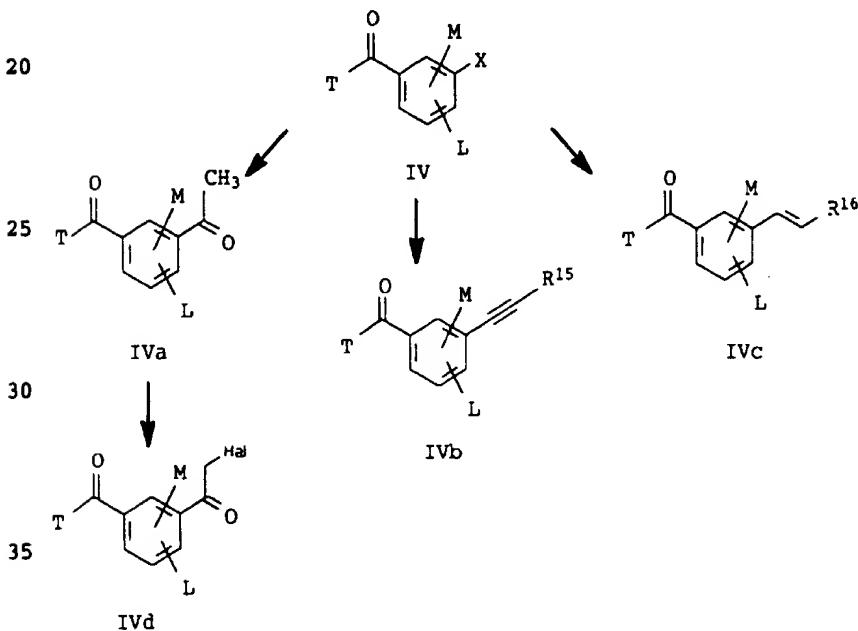
kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgepreßt.

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Arylhalogenverbindungen VI sind bekannt oder können leicht durch geeignete Kombination bekannter Synthesen hergestellt werden.

Beispielsweise können die Halogenverbindungen VI durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden, die ihrerseits durch Reduktion von geeigneten Nitroverbindungen (vgl. z.B. für VI mit $Z^1 = CN$: Liebigs Ann. Chem. 1980, 768-778) synthetisiert werden. Die Arylbromide VI können außerdem durch direkte Bromierung geeigneter Ausgangsverbindungen erhalten werden [vgl. z.B. Monatsh. Chem. 99, 815-822 (1968)].

15

Schema 4



T C_1-C_4 -Alkoxy

40 X Cl, Br, J, $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2F$

L, M, Z wie oben definiert

R¹⁵ Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, ggf. subst. Phenyl oder Trimethylsilyl,

R¹⁶ Wasserstoff, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl oder ggf. subst. Phenyl.

45

10

Ausgehend von den Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV lassen sich in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base Arylmethylketone IVa nach literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung mit 5 Vinylalkylethern und anschließende Hydrolyse herstellen [vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 32, 1753-1756 (1991)].

Die ethinylierten Aromaten IVb können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten 10 IV mit substituierten Acetylenen in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators hergestellt werden (z.B. Heterocycles, 24, 31-32 (1986)). Derivate IVb mit R¹⁵ = H erhält man zweckmäßigerweise aus den Silylverbindungen IVb, R¹⁵ = -Si(CH₃)₃ [J.Org.Chem. 46, 2280-2286 (1981)].

15 Durch Heck-Reaktion von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV mit Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators werden die Arylalkene IVc erhalten (vgl. z.B. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London 1985 bzw. 20 Synthesis 1993, 735-762).

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Benzoylderivate IV sind 25 bekannt [vgl. z.B. Coll. Czech. Chem. Commn. 40, 3009-3019 (1975)] oder können leicht durch geeignete Kombination bekannter Synthesen hergestellt werden.

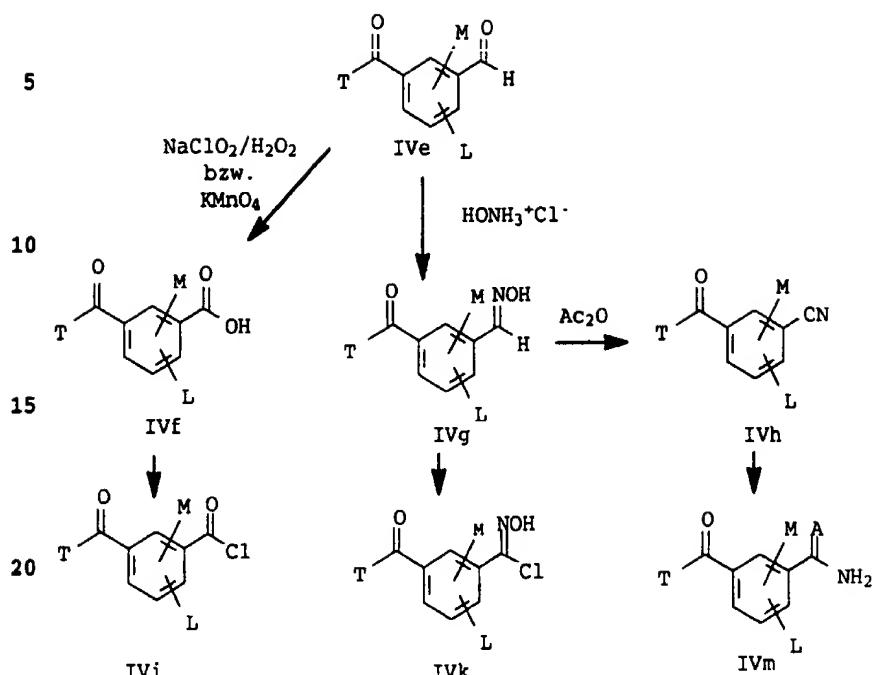
Beispielsweise können die Sulfonate IV (X = -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F) aus den entsprechenden Phenolen, die ihrerseits bekannt sind (vgl. z.B. EP 195247) oder nach bekannten Methoden hergestellt 30 werden können, erhalten werden (vgl. z.B. Synthesis 1993, 735-762).

Die Halogenverbindungen IV (X = Cl, Br oder I) können beispielsweise durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden. 35

40

45

Schema 5



25

A S, NH oder NOH

T ist C₁-C₄-Alkoxy und L, M wie oben definiert.

Isophthalsäurederivate IVf können aus den Aldehyden IVe nach be-
30 kannten Verfahren hergestellt werden [s. J. March Advanced
Organic Chemistry 3. Aufl., S. 629ff, Wiley-Interscience
Publication (1985)].

Die Oxime IVg erhält man vorteilhaft dadurch, daß man in an sich
 35 bekannter Weise Aldehyde IVe mit Hydroxylamin umsetzt [s. J.
 March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 805-806, Wiley-In-
 terscience Publication (1985)].

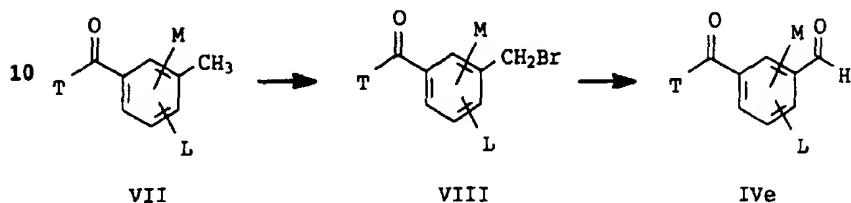
Die Umwandlung der Oxime IVg in Nitrile IVh kann ebenfalls nach 40 an sich bekannten Verfahren erfolgen [s. J. March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 931-932, Wiley-Interscience Publication (1985)].

12

Die als Ausgangsverbindungen benötigten Aldehyde IVe sind bekannt oder nach bekannten Methoden herstellbar. Beispielsweise können sie gemäß Schema 6 aus den Methylverbindungen VII synthetisiert werden.

5

Schema 6



15

Die Reste T, M und L haben die unter Schema 5 genannte Bedeutung. Die Methylverbindungen VII können nach allgemein bekannten Methoden, beispielsweise mit N-Bromsuccinimid oder 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, zu den Benzylbromiden VIII umgesetzt werden. Die Umsetzung von Benzylbromiden zu Benzaldehyden IVe ist ebenfalls literaturbekannt [vgl. Synth. Commun. 22 1967-1971 (1992)].

Die Vorprodukte IVa bis IVh eignen sich zum Aufbau heterocyclischer Zwischenprodukte III.

25

Beispielsweise können aus den Acetophenonen IVa über die halogenierte Zwischenstufe IVd 5-Oxazolyl-[vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] oder 4-Thiazolyl-derivate [vgl. z.B. Metzger, Thiazoles in: The Chemistry of heterocyclic compounds, Vol.34 S. 175ff (1976)] erhalten werden.

Die Acetylene IVb bzw. die Alkene IVc eignen sich zum Aufbau von 4-Isoxazolyl-, 5-Isoxazolyl-, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl-, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl-derivaten [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

Aus den Benzoësäuren IVf bzw. den daraus nach Standardverfahren erhältlichen Säurechloriden IVi können beispielsweise nach literaturbekannten Verfahren 2-Oxazolyl-, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl-, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] oder 2-Pyrrolyl-derivate [vgl. z.B. Heterocycles 26, 3141-3151 (1987)] hergestellt werden.

1,2,4-Triazol-3-yl-derivate sind aus Benzonitrilen IVh nach bekannten Methoden [vgl. z.B. J. Chem. Soc. 3461-3464 (1954)] herzustellen.

Aus den Benzoesäuren IVf bzw. den daraus nach Standardverfahren erhältlichen Säurechloriden IVi können beispielsweise nach literaturbekannten Verfahren 2-Oxazolyl-, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl-, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 5 28, 17-28 (1991)] oder 2-Pyrrolyl-derivate [vgl. z.B. Heterocycles 26, 3141-3151 (1987)] hergestellt werden.

1,2,4-Triazol-3-yl-derivate sind aus Benzonitrilen IVh nach bekannten Methoden [vgl. z.B. J. Chem. Soc. 3461-3464 (1954)] herzustellen.

Die Benzonitrile IVh können über die Zwischenstufe der Thioamide, Amidoxime oder Amidine IVm in 1,2,4-Oxadiazol-3-yl- [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] 2-Thiazolyl-, 4,5-Dihydro-thiazol-2-yl- oder 5,6-Dihydro-4-H-1,3-thiazin-2-yl-derivate [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E5, S. 1268ff (1985)] umgewandelt werden. Aus den Thioamiden IVm (A=S) sind nach literaturbekannten Verfahren auch 1,2,4-Thiadiazol-5-yl-derivate [vgl. z.B. J.Org.Chem. 45 20 3750-3753 (1980)] oder 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Chem.Soc., Perkin Trans. I 1987-1991 (1982)] erhältlich.

Die Umwandlung von Oximen IVg in 3-Isoxazolyl-derivate kann in sich bekannter Weise über die Zwischenstufe der Hydroxamsäure-chloride IVk erfolgen [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

Im Hinblick auf die bestimmungsgemäße Verwendung der Benzoylderivate der allgemeinen Formel I kommen als Substituenten folgende Reste in Betracht:

L, M Wasserstoff,

C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 35 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 40 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methyl-propyl,

insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl, 1-Methylpropyl, 45 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl und 1,1-Dimethylpropyl;

14

C₂-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl,
1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl,
4-Pentenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl,
2-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-4-butenyl,
5 3-Methyl-3 butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-
2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,
5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,
3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3 pentenyl,
2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
10 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,
4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl,
1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl,
1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl,
2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl,
15 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3 butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl,
2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und Ethyl-2-methyl-2-propenyl,

insbesondere 1-Methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl,
20 1,1-Dimethyl-2-propenyl und 1,1-Dimethyl-2-butenyl;

C₂-C₆-Alkinyl wie Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butenyl, 2-Pentinyl,
3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl,
1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2 propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl,
25 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,
1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl,
4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl,
1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl,
2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
30 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Bu-
toxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy,

35 insbesondere C₁-C₃-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy,

wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogen-
atome wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Fluor und
Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiert sein
40 können.

Die vorstehend definierte Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ steht beispiels-
weise für

15

C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, 1-Methyl-ethylthio, n-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio;

5 C₁-C₄-Alkylsulfinyl wie Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n-Propyl-sulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, 1-Methylpropyl-sulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl und 1,1-Dimethylethylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl;

10 C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propyl-sulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, 1-Methylpropyl-sulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl und 1,1-Dimethylethylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl;

15 C₁-C₄-Alkoxy sulfonyl wie Methoxysulfonyl, Ethoxysulfonyl, n-Propo-xy sulfonyl, 1-Methylethoxysulfonyl, n-Butoxysulfonyl, 1-Methyl-propoxysulfonyl, 2-Methylpropoxysulfonyl und 1,1-Dimethylethoxy-sulfonyl, insbesondere Methoxysulfonyl;

20 N-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-n-Propylsulfamoyl, N-1-Methylethylsulfamoyl, N-n-Butylsulfa-moyl, N-1-Methylpropylsulfamoyl, N-2-Methylpropylsulfamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, insbesondere N-Methylsulfamoyl;

25 N-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie N-Methylsulfinamoyl, N-Ethylsulfin-amoyl, N-n-Propylsulfinamoyl, N-1-Methylethylsulfinamoyl, N-n-Bu-tylsulfinamoyl, N-1-Methylpropylsulfinamoyl, N-2-Methylpropylsul-finamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, insbesondere N-Me-thylsulfinamoyl;

30

Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfamoyl, N-Methyl-N-propylsulfamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylsulfamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, Di-1-Methylethylsulfamoyl,

35 N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethyl-sulfamoyl; insbesondere Dimethylsulfamoyl;

40 Di-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie Dimethylsulfinamoyl, Diethylsulfin-amoyl, Dipropylsulfinamoyl, Dibutylsulfinamoyl, N-Methyl-N-ethyl-sulfinamoyl, N-Methyl-N-propylsulfinamoyl, N-Methyl-N-1-methyl-ethy-sulfinamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, Di-1-Methylethylsulfinamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfinamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylsulfinamoyl; insbesondere Dime-thylsulfinamoyl,

C₁-C₄-Alkylsulfinyloxy wie Methylsulfinyloxy, Ethylsulfinyloxy, n-Propylsulfinyloxy, 1-Methylethylsulfinyloxy, n-Butylsulfinyloxy, 1-Methylpropylsulfinyloxy, 2-Methylpropylsulfinyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfinyloxy, insbesondere Methylsulfinyloxy;

5

C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy wie Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n-Propylsulfonyloxy, 1-Methylethylsulfonyloxy, n-Butylsulfonyloxy, 1-Methylpropylsulfonyloxy, 2-Methylpropylsulfonyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfonyloxy, insbesondere Methylsulfonyloxy;

10

C₁-C₄-Alkylsulfinylamino wie Methylsulfinylamino, Ethylsulfinylamino, n-Propylsulfinylamino, 1-Methylethylsulfinylamino, n-Butylsulfinylamino, 1-Methylpropylsulfinylamino, 2-Methylpropylsulfinylamino und 1,1-Dimethylethylsulfinylamino, insbesondere Me-

15 thylsulfinylamino;

C₁-C₄-Alkylsulfonylamino wie Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n-Propylsulfonylamino, 1-Methylethylsulfonylamino, n-Butylsulfonylamino, 1-Methylpropylsulfonylamino, 2-Methylpropylsulfonylamino und 1,1-Dimethylethylsulfonylamino, insbesondere Methylsulfonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-methyl-amino;

20

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino;

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-methyl-amino;

45

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino;

C₁-C₄-Halogenalkylthio wie Chloromethylthio, Dichloromethylthio, Trichloromethylthio, Fluormethylthio, Difluoromethylthio, Trifluoromethylthio, Chlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentaf luorethylthio, insbesondere Trifluoromethylthio.

15 Die vorstehend definierte Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸ steht beispielsweise für

C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, n-Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl und 1,1-Dimethylethylcarbonyl, insbesondere Methylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxy carbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl und 1,1-Dimethylethoxy carbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl;

N-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-n-Propylcarbamoyl, N-1-Methylethylcarbamoyl, N-n-Butylcarbamoyl, N-1-Methylpropylcarbamoyl, N-2-Methylpropylcarbamoyl und N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, insbesondere N-Methylcarbamoyl;

35 Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie Dimethylcarbamoyl, Diethylcarbamoyl, Dipropylcarbamoyl, Dibutylcarbamoyl, N-Methyl-N-ethylcarbamoyl, N-Methyl-N-propylcarbamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylcarbamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, Di-1-Methylethylcarbamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylcarbamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethyl ethylcarbamoyl; insbesondere Dimethylcarbamoyl;

40 C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy wie Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, n-Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy, n-Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy, 2-Methylpropylcarbonyloxy und 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy, insbesondere Methylcarbonyloxy;

45 C₁-C₄-Alkylcarbonylamino wie Methylcarbonylamino, Ethylcarbonylamino, n-Propylcarbonylamino, 1-Methylethylcarbonylamino, n-Butylcarbonylamino, 1-Methylpropylcarbonylamino, 2-Methylpro-

pylcarbonylamino und 1,1-Dimethylethylcarbonylamino, insbesondere Methylcarbonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylcarbonyl-N-methyl-amino wie N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylcarbonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino.

Z steht beispielsweise für:

5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, beispielsweise fünfring Heteroaromaten wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl,
 20 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,
 25 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, , 1,3,4-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, Tetrazol-5-yl, insbesondere 2-Thiazolyl und
 30 3-Ioxazolyl;

sechsring Heteroaromaten wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl,
 35 1,2,4-Triazin-5-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

5- bis 6-gliedrige, gesättigte oder teilweise ungesättigte Heterocyclen, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder 40 ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Tetrahydrofuran, 3-Tetrahydrofuran, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Dithian-4-yl, 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl,
 45 1-Pyrrolidinyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Ioxazolidinyl, 4-Ioxazolidinyl, 5-Ioxazolidinyl, 3-Iothiazolidinyl, 4-Iso-

19

thiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,
4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl,
5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl,
5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxa-
5 diazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadia-
zolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4-Oxadia-
zolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl,
2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl, 2,4-Dihydro-
furan-2-yl, 2,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydro-
10 thien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl,
2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl,
2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-3-yl, 3,4-Isoxazolin-3-yl,
4,5-Isoxazolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-4-yl, 3,4-Isoxazolin-4-yl,
4,5-Isoxazolin-4-yl, 2,3-Isoxazolin-5-yl, 3,4-Isoxazolin-5-yl,
15 4,5-Isoxazolin-5-yl, 2,3-Isothiazolin-3-yl, 3,4-Isothiazolin-3-yl,
4,5-Isothiazolin-3-yl, 2,3-Isothiazolin-4-yl, 3,4-Isothia-
zolin-4-yl, 4,5-Isothiazolin-4-yl, 2,3-Isothiazolin-5-yl,
3,4-Isothiazolin-5-yl, 4,5-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihdropyra-
zol-1-yl, 2,3-Dihdropyrazol-2-yl, 2,3-Dihdropyrazol-3-yl,
20 2,3-Dihdropyrazol-4-yl, 2,3-Dihdropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydro-
pyrazol-1-yl, 3,4-Dihdropyrazol-3-yl, 3,4-Dihdropyrazol-4-yl,
3,4-Dihdropyrazol-5-yl, 4,5-Dihdropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydro-
pyrazol-3-yl, 4,5-Dihdropyrazol-4-yl, 4,5-Dihdropyrazol-5-yl,
2,3-Dihdrooxazol-2-yl, 2,3-Dihdrooxazol-3-yl, 2,3-Dihdrooxa-
25 zol-4-yl, 2,3-Dihdrooxazol-5-yl, 4,5-Dihdrooxazol-2-yl, 4,5-Di-
hydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihdrooxazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl,
1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl,
2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyrida-
ziny, 4-Tetrahydropyridaziny, 2-Tetrahydropyrimidiny, 4-Tetra-
30 hydropyrimidiny, 5-Tetrahydropyrimidiny, 2-Tetrahydropyraziny,
1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl.
insbesondere 2-Tetrahydrofuranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl und
1,3-Dioxan-2-yl,

35 der gegebenenfalls durch

Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor,

Cyano, Nitro,

40

eine Gruppe -COR⁸, beispielsweise Alkylcarbonyl wie vorstehend ge-
nannt, Alkoxycarbonyl wie vorstehend genannt, N-Alkylcarbamoyl
wie vorstehend genannt, Dialkylcarbamoyl wie vorstehend genannt;

45

C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkyl wie beispielsweise Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluor-
5 methyl, 1-Fluoreethyl, 2-Fluoreethyl, 2,2-Difluoreethyl,
1,1,2,2-Tetrafluoreethyl, 2,2,2-Trifluoreethyl, 2-Chlor-1,1,2-tri-
fluoreethyl und Pentafluoreethyl, Decafluorbutyl, 1,1-Bis-trifluor-
methyl-2,2,2-trifluoreethyl, bevorzugt Difluormethyl, Trifluor-
methyl, Trichlormethyl und Chlordifluormethyl;

10

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl,
Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, insbesondere
Cyclopropyl und Cyclohexyl;

15 C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkoxy wie beispielsweise Chlormethoxy, Dichlor-
methoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluor-
methoxy, Chlordifluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, 1-Fluor-
20 ethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluor-
ethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und
Pentafluorethoxy, insbesondere C₁-C₃-Halogenalkoxy wie 2,2,2-Tri-
fluorethoxy und 2-Chlor-2,2-difluorethoxy;

25 C₁-C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkylthio wie vorstehend genannt,

Di-C₁-C₄-Alkylamino wie beispielsweise Dimethylamino, Diethyl-
30 amino, Dipropylamino, Dibutylamino, N-Methyl-N-ethylamino, N-
Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-1-methylethylamino, N-
Methyl-N-1,1-Dimethylethylamino, Di-1-Methylethylamino, N-
Ethyl-N-1-methylethylamino und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylamino;

35 gegebenenfalls substituiertes Phenyl

oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren
Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist, bei-
spielsweise Thiazolin-4,5-dion-2-yl, 3-Oxo-3H-1,2,4-dithiazolyl

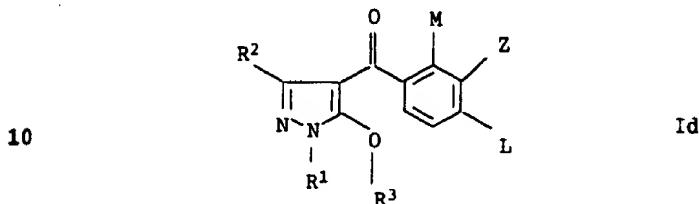
40 oder 2-Oxo-2H-1,3,4-dithiazolyl.

Benzokondensierte 5- oder 6-Ring-Heteroaromaten sind beispiels-
weise Benzofuranyl, Benzothienyl, Indolyl, Benzoaxazolyl, Benz-
isoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzoisothiazolyl, Benzpyrazolyl,
45 Indazolyl, 1,2,3-Benzothiadiazolyl, 2,1,3-Benzothiadiazolyl,
Benzotriazolyl, Benzofuroxanyl, Chinolinyl, Isochinolinyl,
Cinnolinyl, Chinazolinyl, Chinoxalinyl oder Phthalazinyl. Bei-

spiele für besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Verbindungen der Struktur Id

5



| | Nr. | R1 | R2 | R3 | L | M | Z |
|----|-------|-----------------|-----------------|----|---------------------------------|----|-----------------------------|
| 15 | 1.189 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thienyl |
| | 1.190 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Thienyl |
| | 1.191 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Furyl |
| | 1.192 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Furyl |
| 20 | 1.193 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isoxazol-5-yl |
| | 1.194 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Thiazolyl |
| | 1.195 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Thiazolyl |
| | 1.196 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thiazolyl |
| 25 | 1.197 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isothiazol-5-yl |
| | 1.198 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isoxazolyl |
| | 1.199 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Phenyl-thiazol-2-yl |
| | 1.200 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Pyridyl |
| 30 | 1.201 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Pyridyl |
| | 1.202 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Pyridyl |
| | 1.203 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-2-pyrrolyl |
| | 1.204 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl |
| 35 | 1.205 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Benzthiazolyl |
| | 1.206 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Chinolinyl |
| | 1.207 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Chinolinyl |
| | 1.208 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-benzimidazol-2-yl |
| 40 | 1.209 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Oxazolyl |
| | 1.210 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Phenyl-pyrazol-5-yl |
| | 1.211 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-pyrazol-3-yl |
| | 1.212 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-pyrazol-5-yl |
| 45 | 1.213 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,3-Dimethyl-pyrazol-3-yl |
| | 1.214 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Phenyl-pyrazol-3-yl |
| | 1.215 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-yl |
| | 1.216 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Oxazolyl |
| | 1.217 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-yl |
| | 1.218 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,5-Dimethyl-pyrazol-4-yl |

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | L | M | Z | |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1.219 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-pyrazol-4-yl | |
| 1.220 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,3-Dimethyl-pyrazol-5-yl | |
| 5 | 1.221 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methyl-oxazol-2-yl |
| 1.222 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methylthio-thiazol-2-yl | |
| 1.223 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methylthio-thiazol-2-yl | |
| 1.224 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methoxy-1-methyl-pyrazol-5-yl | |
| 10 | 1.225 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Cyclopropyl-isoxazol-5-yl |
| 1.226 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isopropyl-isoxazol-5-yl | |
| 1.227 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | (3-Methyl-phenyl)-thiazol-2-yl | |
| 1.228 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methyl-thiazol-2-yl | |
| 15 | 1.229 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Brom-2-thienyl |
| 1.230 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methyl-2-thienyl | |
| 1.231 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methyl-2-thienyl | |
| 1.232 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methyl-thiazol-2-yl | |
| 20 | 1.233 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Chlor-thiazol-2-yl |
| 1.234 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4,5-Dimethyl-thiazol-2-yl | |
| 1.235 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Phenyl-thiazol-2-yl | |
| 1.236 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Methoxy-thiazol-5-yl | |
| 25 | 1.237 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methyl-2-pyridyl |
| 1.238 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6(2-Methoxyethyl)-2-pyridyl | |
| 1.239 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-Methylthio-2-pyridyl | |
| 30 | 1.240 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-Methoxy-3-pyridyl |
| 1.241 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-Methoxy-2-pyridyl | |
| 1.242 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-Methyl-2-pyridyl | |
| 35 | 1.243 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-(2,2,2-Trifluoro-ethoxy)-2-pyridyl |
| 1.244 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-(2,2,2-Trifluoro-ethoxy)-3-pyridyl | |
| 1.245 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Pyrimidinyl | |
| 35 | 1.246 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 6-Dimethylamino-3-pyridyl |
| 1.247 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1,2,4-Thiadiazol-5-yl | |
| 1.248 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Ehtoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-yl | |
| 40 | 1.249 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Methylthio-pyrimidin-5-yl |
| 1.250 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Pyrimidinyl | |
| 1.251 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Methylthio-pyrimidin-4-yl | |
| 45 | 1.252 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methylthiol-1,3,4-thiadiazol-2-yl |
| 1.253 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-yl | |
| 1.254 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4,5-Dihydro-thiazol-2-yl | |
| 1.255 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methyl-oxazol-2-yl | |
| 1.256 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Phenyl-oxazol-2-yl | |

| Nr. | R1 | R2 | R ³ | L | M | Z |
|-----|-------|-------------------------------|-----------------|---|---------------------------------|-----------|
| 5 | 1.257 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.258 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.259 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.260 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.261 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.262 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 10 | 1.263 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.264 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.265 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.266 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.267 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 15 | 1.268 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.269 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.270 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.271 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.272 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.273 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 20 | 1.274 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.275 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.276 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.277 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.278 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.279 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 25 | 1.280 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.281 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.282 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.283 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.284 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.285 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 30 | 1.286 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.287 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.288 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.289 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.290 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.291 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| 35 | 1.292 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.293 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.294 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | 1.295 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 |
| | | | | | | 3-Thienyl |

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | L | M | Z | |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1.296 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Furyl | |
| 1.297 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Furyl | |
| 5 | 1.298 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isoxazol-5-yl |
| 1.299 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Thiazolyl | |
| 1.300 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Thiazolyl | |
| 1.301 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thiazolyl | |
| 10 | 1.302 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isoxazolyl |
| 1.303 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Pyridyl | |
| 1.304 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Pyridyl | |
| 1.305 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Pyridyl | |
| 15 | 1.306 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Benzthiazolyl |
| 1.307 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Chinolinyl | |
| 1.308 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Methyl-oxazol-2-yl | |
| 1.309 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Pyrimidinyl | |
| 1.310 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Thienyl | |
| 1.311 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Furyl | |
| 20 | 1.312 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Furyl |
| 1.313 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isoxazol-5-yl | |
| 1.314 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Thiazolyl | |
| 1.315 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Thiazolyl | |
| 25 | 1.316 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thiazolyl |
| 1.317 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isoxazolyl | |
| 1.318 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Pyridyl | |
| 1.319 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Pyridyl | |
| 1.320 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Pyridyl | |
| 30 | 1.321 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Benzthiazolyl |
| 1.322 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 2-Chinolinyl | |
| 1.323 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 4-Methyl-oxazol-2-yl | |
| 1.324 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 5-Pyrimidinyl | |
| 35 | 1.325 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 3-Thienyl |
| 1.326 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 2-Furyl | |
| 1.327 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 3-Furyl | |
| 1.328 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 3-Methyl-isoxazol-5-yl | |
| 40 | 1.329 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 5-Thiazolyl |
| 1.330 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 4-Thiazolyl | |
| 1.331 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 2-Thiazolyl | |
| 1.332 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 3-Isoxazolyl | |
| 45 | 1.333 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 2-Pyridyl |
| 1.334 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 3-Pyridyl | |
| 1.335 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 4-Pyridyl | |
| 1.336 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Me | 2-Benzthiazolyl | |

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | L | M | Z | |
|-----|----------------|-----------------|-----------------|---|---------------------------------|-----------------|------------------------|
| 5 | 1.337 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Chinolinyl |
| | 1.338 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 4-Methyl-oxazol-2-yl |
| | 1.339 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 5-Pyrimidinyl |
| | 1.340 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 3-Thienyl |
| | 1.341 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Furyl |
| 10 | 1.342 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 3-Furyl |
| | 1.343 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 3-Methyl-isoxazol-5-yl |
| | 1.344 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 5-Thiazolyl |
| | 1.345 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 4-Thiazolyl |
| | 1.346 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Thiazolyl |
| 15 | 1.347 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 3-Isoxazolyl |
| | 1.348 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Pyridyl |
| | 1.349 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 3-Pyridyl |
| | 1.350 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 4-Pyridyl |
| | 1.351 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Benzthiazolyl |
| 20 | 1.352 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Chinolinyl |
| | 1.353 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 4-Methyl-oxazol-2-yl |
| | 1.354 | CH ₃ | CH ₃ | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 5-Pyrimidinyl |
| | 1.355 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thienyl |
| | 1.356 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Thienyl |
| 25 | 1.357 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Furyl |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 35 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 45 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | L | M | Z | |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1.358 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Furyl | |
| 1.359 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isoxazol-5-yl | |
| 5 | 1.360 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Thiazolyl |
| 1.361 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Thiazolyl | |
| 1.362 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thiazolyl | |
| 1.363 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Methyl-isothiazol-5-yl | |
| 10 | 1.364 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isoxazolyl |
| 1.365 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Phenyl-thiazol-2-yl | |
| 1.366 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Pyridyl | |
| 15 | 1.367 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Pyridyl |
| 1.368 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 4-Pyridyl | |
| 1.369 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-2-pyrrolyl | |
| 1.370 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl | |
| 1.371 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Benzthiazolyl | |
| 1.372 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Chinolinyl | |
| 20 | 1.373 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Chinolinyl |
| 1.374 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 1-Methyl-benzimidazol-2-yl | |
| 1.375 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Oxazolyl | |
| 1.376 | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Oxazolyl | |

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

Unter Berücksichtigung der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoiensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), 45 Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium),

Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N. 5 rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, 10 Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die 15 Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf lauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so 20 können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte 25 Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, 30 ölichen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die fein- 35 ste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Als inerte Zusatzstoffe kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlen- teeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser in 40 45 Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispersierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die 5 Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispersier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispersier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, 10 die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, 15 sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins 20 bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether 25 oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden. 30

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, 35 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe. 40

Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die 45 Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden

dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Sektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie 5 folgt formuliert werden:

- I 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- II 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenyl und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- III 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 1.280 bis 280 °C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- IV 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-a-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablange und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregöl gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew. % des Wirkstoffs enthält.

- V 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit
97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man er-
hält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew. % des
Wirkstoffs enthält.
- 5 VI 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit
2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfon-
säure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether,
2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-For-
maldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffi-
nischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine sta-
bile ölige Dispersion.
- 10 VII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.28 wird in einer
Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und
10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man
erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 15 VIII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.28 wird in einer
Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon
und 20 Gewichtsteilen Emulphor EL besteht. Man erhält ein
stabiles Emulsionskonzentrat.
- 20 25 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung syner-
gistischer Effekte können die Pyrazolyl-benzoylderivate I mit
zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstums-regulie-
render Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht wer-
den. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,
30 1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2, 6-Dinitroaniline, N-
Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine,
Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzo-
furanderivate, Cyclohexan-1,3-dionederivate, die in 2-Stellung z.
B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbon-
35 säurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe,
Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze,
Ester und Amide und andere in Betracht.
- Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder
40 in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren
Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, bei-
spielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder
phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von
45 Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können
auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

31

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

5 Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der Pyrazolyl-benzoylderivate der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

10 Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

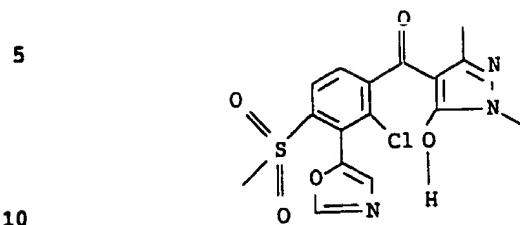
Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder 15 emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt~ bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test- 20 pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm ange- 25 zogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgier- ten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

30 Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 - 25°C bzw. 20 - 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet. 35

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler 40 Wachstumsverlauf.

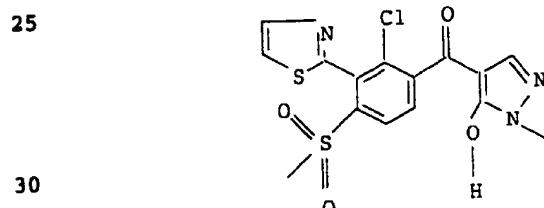
Tabelle 2 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus



| Bsp.-Nr. | 1.28 | |
|-------------------------------|--------------|--------|
| Aufwandmenge (kg/ha a. S.) | 0.125 | 0.0625 |
| 15 | Testpflanzen | |
| ZEAMX | 10 | 0 |
| CHEAL | 95 | 95 |
| SINAL | 90 | 90 |

20

Tabelle 3 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus



| Bsp.-Nr. | 1.98 | |
|-------------------------------|--------------|--------|
| Aufwandmenge (kg/ha a. S.) | 0.125 | 0.0625 |
| 35 | Testpflanzen | |
| ZEAMX | 15 | 10 |
| ECHCG | 100 | 100 |
| SETFA | 98 | 90 |
| 40 | CHEAL | |
| SINAL | 98 | 98 |
| | 100 | |
| | 95 | |

Herstellungsbeispiele

A) Herstellung der Ausgangsstoffe

5 1. 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester

a. Zu einer Suspension von 286 g (2.14 mol) Aluminiumtrichlorid in 420 ml 1,2-Dichlorethan wurde bei 15-20°C eine Lösung von 157 g (2 mol) Acetylchlorid in 420 mol 1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend wurde eine Lösung von 346 g (2 mol) 2-Chlor-6-methylthio-toluol in 1 l 1,2-Dichlorethan zugetropft. Nach 12 Stunden Nachröhren wurde das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus 3 l Eis und 1 l konz. HCl gegossen. Es wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Man erhielt 256 g (60 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon,
Fp.: 46°C

b. 163 g (0.76 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon wurden in 1,5 l Eisessig gelöst, mit 18,6 g Natriumwolframat versetzt und unter Kühlung 173,3 g 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Es wurde 2 Tage nachgerührt und anschließend mit Wasser verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 164 g (88% d. Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon, Fp.: 110-111°C

c. 82 g (0.33 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon wurden in 700 ml Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1 l einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 80°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen bildeten sich zwei Phasen, von denen die untere mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Man erhielt 60 g (73 % d.Th) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoësäure, Fp.: 230-231°C.

d. 100 g (0.4 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoësäure wurden in 1 l Methanol gelöst und bei Rückflußtemperatur 5 Stunden mit HCl begast. Anschließend wird eingeengt.

5

Man erhielt 88.5 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 107-108°C

e. 82 g (0.31 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester werden in 2 l Tetrachlormethan gelöst und unter Belichtung portionsweise mit 56 g (0.31 mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand in 200 ml Methyl-tert.-butylether aufgenommen. Die Lösung wird mit Petrolether versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.

10

15

Man erhielt 74,5 g (70 % d.Th.) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 74-75°C.

20

f. Eine Lösung von 41 g (0.12 mol) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester in 250 ml Acetonitril wurde mit 42,1 g (0.36 mol) N-Methylmorpholin-N-oxid versetzt. Der Ansatz wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, anschließend eingeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

25

30

Man erhielt 31,2 g (94 % d.Th.) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 98-105°C

35

2. 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoësäure-methylester

40

a. 101 g (0.41 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoësäure werden in 1,3 l Methanol gelöst und unter Rückfluß 4 Stunden mit HCl begast. Die Lösung wurde eingeengt, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und mit K₂CO₃-Lösung extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 7 eingestellt und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde auf pH 1 angesäuert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert.

45

Man erhielt 76,2 g (71 % d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester.

35

- b. Eine Lösung aus 76 g (0,29 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester und 68 g Pyridin in 700 ml Dichlormethan wurde bei -20°C mit 89 g (0,32 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulphat getrocknet und eingeengt.
- 10 Man erhielt 94 g (82 % d.Th.) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoësäuremethylester, Fp.: 69°C.
- B) Herstellung der Zwischenprodukte
- 15 1. 3-(3-Isopropylisoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester
- 20 a. 30 g (102 mmol) 3-Brom-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, 90 mg Palladiumdichlorid und 240 mg Triphenylphosphin in 200 ml Diethylamin und 60 ml Dimethylformamid werden mit 10 g (102 mmol) (Trimethylsilyl)-acetylen und 180 mg Kupfer-I-jodid versetzt und 4,5 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurde noch 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel chromatographiert.
- 25 Man erhielt 17,3g (55% d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoësäuremethylester als Öl.
- 30 b. 25 g 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoësäuremethylester werden mit 100 ml Methanol und 0,9 g Kaliumkarbonat 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- 35 Anschließend wurde vom Feststoff abgesaugt, eingeengt und mit Essigester/Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.
- 40 Man erhielt 15 g (79 % d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-ethinylbenzoësäure-methylester, Fp.: 95-98°C.
- 45 c. 13,5 g (57 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-ethinylbenzoësäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 5,2g (60 mmol) Isobutyraldehydoxim versetzt und 41 g einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung zugetropft. Anschließend wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend mit

Dichlormethan/Wasser extrahiert, die organische Phase eingeengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert.

5 Man erhält 8,8 g (48 % d.Th) 3-(3-Isopropyl-isoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 102-104°C.

10 2. 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester

15 a. 15 g (54 mmol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester (Beisp. A.1.) und 4,2 g (60 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid werden mit 300 ml Methanol gerührt und eine Lösung von 3,18 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 80 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Methanol abdestilliert und der Ansatz mit Ether/Wasser extrahiert. Die Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

20 Man erhält 14,4 g (91% d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxyimino-methyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 126-128 °C.

25 b. 5,3 g (18 mmol) 2-Chlor-3-hydroxyiminomethyl-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 0-5°C 30 Minuten lang Acetylen eingeleitet. Anschließend wird mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und 15ml einer 10%igen Natriumhypochlorit-Lösung bei 10°C unter weiterer Acetylen-Einleitung zutropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 15 Minuten Acetylen bei 10°C eingeleitet und anschließend 12 Stunden nachgerührt. Danach werden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

30 Man erhält 4,8 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 145-147°C.

35 3. 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester

40 45 33 g (88 mmol) 2-(Tributylstannyl)-thiazol, 17,5 g (44 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoësäure-methylester (Beisp. A.2.) , 5,8 g Lithiumchlorid, 1g

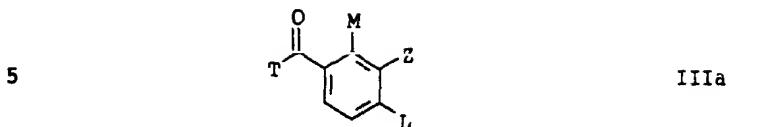
- Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0), eine Spatelspitze
2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol und 200 ml 1,4-Dioxan wer-
den in einem Autoklaven 3 Stunden bei 140 °C unter Eigendruck
gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über
5 eine Kieselgelschicht abfiltriert, mit Methyl-tert.-butyl-
ether nachgewaschen und eingeengt. Der Rückstand wird über
Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromato-
graphiert.
- 10 Man erhält 9,1 g (62,6% d.Th.) 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-
4-methylsulfonyl-benzoësäuremethylester, Fp.: 135-138 °C.
4. 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoësäuremethyl-
ester
- 15 25 g (0,09 mol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoë-
säuremethylester (Beisp. A.1.), 17,6 g (0,09 mol) Tosylmethy-
lenisocyanid und 6,2 g (0,045 mol) fein gepulvertes Kalium-
carbonat werden mit 450 ml Methanol 5 Stunden bei Rückfluß-
20 temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abge-
zogen, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit Wasser
extrahiert. Die Essigesterphase wird mit Natriumsulfat ge-
trocknet und eingeengt.
- 25 Man erhält 24,7 g (87 % d.Th.) 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-
methylsulfonylbenzoësäuremethylester, ¹H-NMR (CDCl₃)
 δ : 8,24 (d,1H), 8,15 (s,1H), 8,01 (d,1H), 7,40 (s,1H),
4,0 (s,3H), 2,96 (s,3H)
- 30 In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle
aufgeführten Zwischenprodukte erhalten:

35

40

45

Tabelle 4



| Nr. | T | L | M | Z | Phys. Daten FP [°C] bzw. $^1\text{H-NMR}$ |
|------|---------|----------------------------------|-----------------|---------------------------|--|
| 4.1 | Methoxy | -SO ₂ Me | Cl | 3-Furyl | $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$ δ : 8,24 (d,1H), 7,82 (d,1H), 7,64 (m,2H), 6,55 (s,1H) 3,99 (s,3H), 2,80 (s,3H) |
| 4.2 | Methoxy | -SO ₂ Me | H | 2-Thiazolyl | 95 - 98 |
| 4.3 | Ethoxy | -SO ₂ Et | Cl | 2-Thiazolyl | $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$ δ : 8,18 (d,1H), 7,97 (m,2H), 7,71 (d,1H), 4,47 (q,2H) 3,36 (q,2H), 1,42 (t,3H), 1,24 (t,3H) |
| 4.4 | OH | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thiazolyl | 288-290 |
| 4.5 | OH | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 2-Thienyl | 177-180 |
| 4.6 | OH | -SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Thienyl | 175-178 |
| 4.7 | OH | -SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Furyl | 167-171 |
| 4.8 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Thienyl | 91-95 |
| 4.9 | OH | -SO ₂ CH ₃ | H | 2-Furyl | 219-223 |
| 4.10 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 2-Furyl | 103-106 |
| 4.11 | OH | -SO ₂ CH ₃ | H | 2-Thienyl | 222-224 |
| 4.12 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Isoxa-zoly | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8,62 (1H); 8,18 (1H); 8,00 (1H); 6,58 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H) |
| 4.13 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Phenyl-oxazol-2-yl | 115-118 |
| 4.14 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Oxazolyl | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8,76 (1H); 8,22 (1H); 8,10 (1H); 7,63 (1H); 4,04 (3H); 3,08 (3H) |
| 4.15 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Cyclo-propylis-oxazolyl | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8,20 (1H); 7,95 (1H); 6,12 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H); 2,15 (1H); 1,03-1,09 (4H) |
| 4.16 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 4,5-Dihydroisoxa-zol-3-yl | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8,12 (1H); 7,98 (1H); 4,60 (2H); 3,98 (3H); 3,42 (2H); 3,25 (3H) |

| Nr. | T | L | M | Z | Phys. Daten FP [°C] bzw. $^1\text{H-NMR}$ |
|-----|------|---------|----------------------------------|----|--|
| 5 | 4.17 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methyl-1, 2,4-oxadia- zol-3-yl 102-105 |
| 10 | 4.18 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 4,5-Dihydro- oxazol-2-yl 1H-NMR (CDCl ₃) : 8,08 (1H); 7,98 (1H); 4,57 (2H); 4,12 (2H); 3,98 (3H); 3,29 (3H) |
| 15 | 4.19 | OH | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Furyl 1H-NMR (CDCl ₃) : 8,29 (1H); 8,02 (1H); 7,67 (2H); 6,59 (1H); 2,83 (3H) |
| 20 | 4.20 | Methoxy | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 3-Thienyl 1H-NMR (CDCl ₃) : 8,23 (1H); 7,84 (1H); 7,49 (2H); 7,13 (1H); 3,98 (3H); 2,62 (3H) |
| | 4.21 | OH | -SO ₂ CH ₃ | H | 3-Furyl 200-202 |
| | 4.22 | OH | -SO ₂ CH ₃ | Cl | 5-Methyl-4- phenyl- thiazol- 2-yl 200-204 |

Tabelle 5

25 C) Herstellung der Endprodukte

1. 1,3-Dimethyl-4-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoyl]-5-hydroxy-pyrazol (Beispiel 1.28)
- 30 a. 1,22 g (10,9 mmol) 1,3-Dimethyl-5-hydroxypyrazol und 1,1 g (10,9 mmol) Triethylamin werden in 75 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C mit 3,5 g (10,9 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoylchlorid in 50 ml Acetonitril versetzt. Es wird 35 1 Stunde bei 0°C nachgerührt und anschließend bei Raumtemperatur 4,45 g (44 mmol) Triethylamin und 0,61 g (7,2 mmol) Acetocyanhydrin zugetropft. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die Etherphase wird dann mit 5 % Kaliumcarbonatlösung extrahiert. Aus der wäßrigen Phase wird 40 nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Produkt mit Essigester extrahiert. Die Essigesterphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.
- 45

40

Man erhält 1,2 g Rohprodukt, das Säulenchromatographisch gereinigt wird.

Man erhält 0,4 g (27 % d.Th.)

5

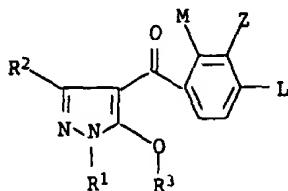
1,3-Dimethyl-4-[2-Chlor-4-methyl-sulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoyl]-5-hydroxy-pyrazol,
Fp.: 236 - 241°C.

10

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen erhalten:

Tabelle 5

15



20

| | Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | L | M | Z | FP [°C] bzw. ¹ H-NMR |
|----|------|-------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|----|--------------------------|---------------------------------------|
| 25 | 5.1. | CH ₃ | CF ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 5-Oxazolyl | 183-190 |
| | 5.2 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 5-Oxazolyl | 236-241 |
| | 5.3 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 3-Isoxazolyl | 117-130 |
| | 5.4 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl | 125-130 |
| | 5.5 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl | 61-65 |
| | 5.6 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 3-Isoxazolyl | 175-178 |
| | 5.7 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 2-Thiazolyl | 125 |
| | 5.8 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 2-Thienyl | 90 |
| | 5.9 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 2-Thiazolyl | 78 |
| | 5.10 | C ₂ H ₅ | H | H | SO ₂ CH ₃ | C1 | 2-Thiazolyl | 191-194 |

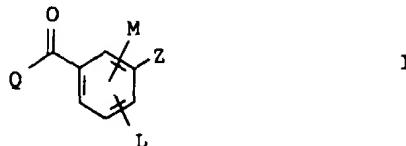
40

45

Patentansprüche

1. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I

5



10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl,
C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch
15 ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert
sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe
-(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸

Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter
oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Hetero-
20 atome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel
oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano,
Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio,
25 Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano,
Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes
Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in
der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann,
substituiert ist oder der mit einem ankondensierter, ge-
30 gebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl
oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem
ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten,
gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,
Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,
35 oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Hetero-
cyclus ein bicyclisches System bildet.

Y O, NR⁹

n null oder eins

m null, eins oder zwei

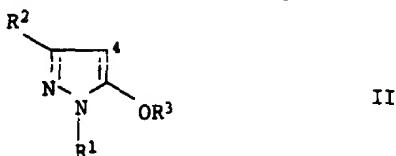
40 R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

42

R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl

Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazolring der Formel II

5



in welcher

R¹ C₁-C₄-Alkyl10 R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl undR³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkylphenylsulfonyl bedeuten,

sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.

15

2. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel Ia

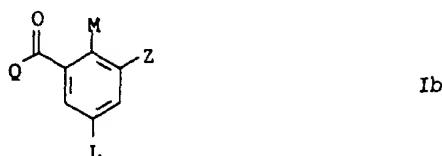
20

in der L für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl,C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl,25 C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano und M für Wasserstoff,C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy,C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy,C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro

30 oder Cyano steht und Q und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Pyrazolbenzoylderivate der Formel Ib

35

40 in der L und M für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano stehen und Q und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

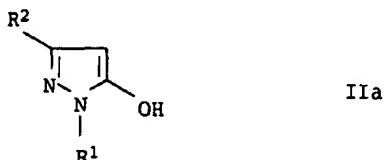
45

4. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 in der die Reste L bzw. M für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Methylthio, Chlor, Cyano, Methylsulfonyl, Nitro oder Tri-fluormethyl stehen.

5

5. Verfahren zur Herstellung der Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pyrazole der Formel IIa

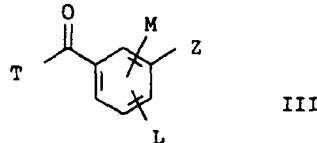
10



15

mit einem Benzoylderivat der Formel III

20



25

wobei T = Halogen bedeutet und L, M und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, umsetzt.

6. Herbizides Mittel, enthaltend mindestens ein Pyrazol-4-yl-benzoylderivat der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche interne Zusatzstoffe.

30

7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Pyrazol-4-yl-benzoylderivates der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

35

8. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z ein 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat bedeutet, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist oder ein gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl

40

45

44

oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierter benzokondensierter
5- oder 6-Ring-Heteroaromat;

und L, M und Q die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Patentanzeichen
PCT/EP 96/00635

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D409/10 C07D413/10 C07D417/10 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifizierungssystem und Klassifizierungsschlüsselelemente)
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | EP,A,0 282 944 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21.September 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 293 - Seite 295; Anspruch 1 siehe Seite 47, Zeile 31 --- | 1-8 |
| Y | F.D. KING: "Medicinal Chemistry: Principles and Practice" 1994 , THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY , CAMBRIDGE, GB XP002000848 siehe Seite 208; Tabelle 2, 3. Eintrag: "CARBOXYLIC ESTER GROUP" --- | 1-8 |
| A | EP,A,0 410 552 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 30.Januar 1991 siehe Seite 9 - Seite 10; Beispiele 1.01-1.12 ----- | 1-8 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prontitätsanspruch zweifelhaft erheben zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechercheregebnis genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindländische Offenlegung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prontitätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prontitätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konkurriert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeh stehenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.April 1996

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

03.05.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bewilligter Bediensteter

Fink, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00635

| Im Recherchenbericht angeführter Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP-A-282944 | 21-09-88 | AU-B- 599468 AU-B- 1309988 CA-A- 1328260 CN-B- 1023011 DK-B- 170668 SU-A- 1836018 US-A- 4948887 US-A- 5175299 JP-A- 2000173 US-A- 4885022 | 19-07-98 15-09-88 05-04-94 08-12-93 27-11-95 23-08-93 14-08-90 29-12-92 05-01-90 05-12-89 |
| EP-A-410552 | 30-01-91 | DE-A- 3925582 CN-A- 1049013 JP-A- 3066684 | 31-01-91 06-02-91 22-03-91 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D409/10 C07D413/10 C07D417/10 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP,A,0 282 944 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21 September 1988 cited in the application see page 293 - page 295; claim 1 see page 47, line 31 --- | 1-8 |
| Y | F.D. KING: "Medicinal Chemistry: Principles and Practice" 1994 , THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY , CAMBRIDGE, GB XP002000848 siehe Seite 208; Tabelle 2, 3. Eintrag: "CARBOXYLIC ESTER GROUP" --- | 1-8 |
| A | EP,A,0 410 552 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 30 January 1991 see page 9 - page 10; examples 1.01-1.12 ----- | 1-8 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *'A' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

18 April 1996

Date of mailing of the international search report

03.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fink, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Appl. No.

PCT/EP 96/00635

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------|------------------|
| EP-A-282944 | 21-09-88 | AU-B- | 599468 | 19-07-90 |
| | | AU-B- | 1369988 | 15-09-88 |
| | | CA-A- | 1328260 | 05-04-94 |
| | | CN-B- | 1023011 | 08-12-93 |
| | | DK-B- | 170668 | 27-11-95 |
| | | SU-A- | 1836018 | 23-08-93 |
| | | US-A- | 4948887 | 14-08-90 |
| | | US-A- | 5175299 | 29-12-92 |
| | | JP-A- | 2000173 | 05-01-90 |
| | | US-A- | 4885022 | 05-12-89 |
| ----- | ----- | DE-A- | 3925502 | 31-01-91 |
| EP-A-410552 | 30-01-91 | CN-A- | 1049013 | 06-02-91 |
| | | JP-A- | 3066684 | 22-03-91 |
| ----- | ----- | | | |